

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-070322

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

B01D 53/86  
B01D 53/86  
B01J 21/04  
B01J 21/06  
B01J 23/06  
B01J 23/10  
B01J 23/14  
B01J 23/42  
B01J 23/745  
B01J 23/75  
B01J 23/755

(21)Application number : 10-172543

(22)Date of filing : 19.06.1998

(71)Applicant : HITACHI LTD

(72)Inventor : SUGANO SHUICHI  
IKEDA SHINZO  
YASUDA TAKESHI  
YAMASHITA HISAO  
AZUHATA SHIGERU  
TAMADA SHIN  
IRIE KAZUYOSHI

(30)Priority

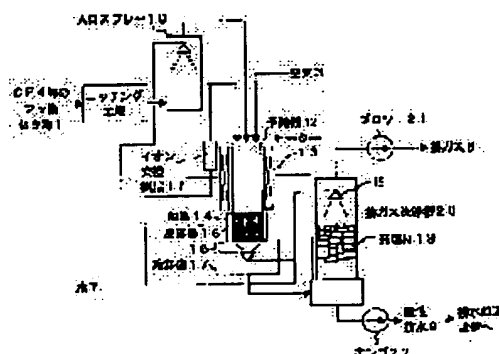
Priority number : 09163717 Priority date : 20.06.1997 Priority country : JP

## (54) DECOMPOSITION TREATMENT METHOD OF FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, CATALYST AND DECOMPOSITION TREATMENT DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently decompose and treat fluorine compounds containing only fluorine as halogen such as CF<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>.

SOLUTION: In the method for decomposing and treating fluorine-containing compounds, gas flow consisting of fluorine compounds containing only fluorine as halogen is brought into contact with an Al-containing catalyst such as a catalyst consisting of Al and Ni, Al and Zn, Al and Ti at about 200-800° C in the existence of steam and fluorine contained in the gas flow and fluorine contained in gas flow is converted into hydrogen fluoride. Further, the device for decomposing and treating the fluorine-containing compounds is equipped with a reactor 15 filled with the catalyst 14 containing Al, a water adding vessel in which steam is added to gas flow containing a compound consisting of fluorine and one of carbon, sulfur and nitrogen treated in the reactor 15 and a heating means consisting of a preheater 12 and a heater 13 by which one hand of the catalyst 14 filled in the reactor 15 and the gas flow containing fluorine compounds 1 introduced into the reactor 15 is heated at such temperature that the fluorine compounds 1 are hydrolyzed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	19.07.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3269456
[Date of registration]	18.01.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim]

- [Claim 1] The decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by making it contact including a fluorine at the catalyst and the temperature of about 200-800 degrees C which contain this fluorine with the compound with the element chosen out of carbon, nitrogen, and sulfur, and which come to include a gas style aluminum under presence of a steam, hydrolyzing the fluorine compound in the aforementioned gas style, and converting into hydrogen fluoride as a halogen.
- [Claim 2] The decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by making it \*\*\*\* with the catalyst containing at least one chosen out of \*\*\*\* in the gas style containing the aforementioned fluorine compound in the claim 1 including aluminum among Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si, and Pt.
- [Claim 3] The decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by the aforementioned catalyst containing S in a claim 2 further in the technique of a publication.
- [Claim 4] The decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by containing the component which constitutes the aforementioned catalyst in the state of an oxide component independent [ each ] or the multiple oxide of aluminum and other components in technique given in a claim 2.
- [Claim 5] At least one of the fluorine compounds with which the gas style which contains the aforementioned fluorine compound in a claim 1 in the technique of a publication consists of CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, and C<sub>5</sub>F<sub>8</sub> is included, and it is this fluorine compound CO and CO<sub>2</sub> Decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by reaching on the other hand at least, and decomposing into HF.
- [Claim 6] The gas style which contains the aforementioned fluorine compound in a claim 1 is SF<sub>6</sub>. The becoming fluorine compound is included and it is this SF<sub>6</sub>. Decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by for SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> reaching on the other hand at least, and decomposing into HF.
- [Claim 7] The gas style which contains the aforementioned fluorine compound in a claim 1 is NF<sub>3</sub>. The becoming fluorine compound is included and it is this NF<sub>3</sub>. Decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by for NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O reaching on the other hand at least, and decomposing into HF.
- [Claim 8] The gas style which contains this fluorine as a halogen including a fluorine with the compound with the element chosen out of carbon, nitrogen, and sulfur under presence of a steam Make it contact at the catalyst and the temperature of about 200-800 degrees C which come to contain aluminum, hydrolyze the fluorine compound in the aforementioned gas style, and it converts into hydrogen fluoride. Then, the decomposition art of the fluorine inclusion compound characterized by neutralizing the water which the gas style containing this hydrogen fluoride is contacted in water, removes hydrogen fluoride, and contains this hydrogen fluoride by alkali.
- [Claim 9] The catalyst for decomposition processing of the fluorine inclusion compound which is the catalyst used in order to hydrolyze the halogenated compound which contains only a fluorine as a halogen, and is characterized by coming to contain aluminum oxide.
- [Claim 10] It consists of aluminum and at least one chosen out of \*\*\*\* among Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si, and Pt in a claim 9. aluminum: The catalyst for decomposition processing of the fluorine inclusion compound with which aluminum is [ the atomic ratio of M (M is at least one of Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, and the Si) ] 50-99 mol %, and M is characterized by 50-1 mol being %.
- [Claim 11] The catalyst for decomposition processing of the fluorine inclusion compound characterized by including S in a claim 10 0.1 to 20% of the weight further in the catalyst of a publication.
- [Claim 12] The catalyst for decomposition processing of the fluorine inclusion compound characterized by each aforementioned component existing in a claim 10 in the catalyst of a publication in the state of an oxide component independent [ each ] or the multiple oxide of aluminum and other components.
- [Claim 13] The catalyst for decomposition processing of the fluorine inclusion compound characterized by consisting of aluminum and Pt and including Pt 0.1 to 2% of the weight in a catalyst given in a claim 10.
- [Claim 14] The water addition machine which adds a steam in the style of [ containing the reactor filled up with the catalyst which comes to contain aluminum, the fluorine processed with this reactor, carbon, sulfur, and one compound of nitrogen ] gas, The decomposition processor of the fluorine inclusion compound characterized by having a heating means for heating to the temperature to which a fluorine compound may hydrolyze at least one side of the fluorine compound inclusion gas style introduced into the catalyst and this reactor with which this reactor was filled up.

[Claim 15] The decomposition processor of the fluorine inclusion compound characterized by having an exhaust gas washing tub for washing with water the gas style discharged from this reactor in the latter part of the aforementioned reactor in equipment given in a claim 14.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**


---

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the technique, the catalyst, and decomposition processor which carry out decomposition processing of the compound which contains a fluorine as a halogen like CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub> efficiently at low temperature.

[0002]

[Prior art] The fluorine compound gas which contains only a fluorine as a halogen like CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub> is used for the semiconductor etching agent, the semiconductor cleaning agent, etc. in large quantities. However, when these matter was emitted into the atmospheric air, causing global warming made it clear.

[0003] Gas, such as CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, contains many fluorines (F) as a molecule constituent. Electronegativity of a fluorine is the highest of all elements, and it forms the chemical very stable matter. CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, etc. have especially strong molecule internal force, and it is the matter lacking in reactivity. For decomposing by combustion etc., it is necessary to heat to an elevated temperature, and a lot of energy is consumed from this property. Moreover, the decomposition reaction in an elevated temperature has the large corrosion rate of the equipment material by gas, such as hydrogen fluoride to generate, and the present condition is that there is no suitable decomposition art.

[0004] The combustion technology in an elevated temperature is being proposed as a decomposition art now. However, in order to use combustible gas, such as a propane, by this technique, it is a lot of CO<sub>2</sub> by combustion. And NO<sub>x</sub> which is a toxic substance generates. Moreover, in order to use combustible gas, such as a propane, there is danger of an explosion. Moreover, in order to burn at about 1000 degrees C, by the corrosive gas generated by disassembly of a halogenated compound, a furnace wall is damaged, the frequency of a maintenance becomes high, and an operation cost becomes large. Therefore, the technique which is low temperature more, and can be decomposed without generating a toxic substance is required.

[0005] Although it applies for patents various until now about the decomposition catalyst of a halogenated compound, there are few reports of having disassembled the halogenated compound which contains only a fluorine as a halogen which is object gas of this invention. CF<sub>4</sub> which contains only a fluorine as a halogen although hydrolysis of the halogenated compound by the catalyst which contains a titania in a publication-number 66388 [three to ] official report is indicated It receives and it is described that resolvability ability is not shown. Moreover, although it tried to hydrolyze CFC-14 (CF<sub>4</sub>) using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / active carbon, Okazaki et al. was not decomposed as indicated by Chem.Lett.pp(1989).1901-1904. About disassembly of the fluorine compound which contains only a fluorine as a halogen, it is a publication number 7-116466. It is the grade it is reported that the example using the decomposition agent which becomes a number official report from a hydrogen fluoride processing inorganic-acid ghost is.

[0006]

[Object of the Invention] The purpose of this invention offers CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, the decomposition art that disassembles efficiently the fluorine compound which contains only a fluorine as a halogen like SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub> at low temperature, the decomposition catalyst with a high cracking severity and a long catalyst life, and a decomposition processor.

[0007]

[The means for solving a technical problem] This invention persons resulted in this invention, as a result of advancing in detail a study of the decomposition art which is low temperature, and can be efficient, and can disassemble the compound which contains only a fluorine as a halogen like CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> and NF<sub>3</sub>, and the cauterization of the equipment by the corrosive gas in cracked gas seldom produces.

[0008] That is, only the fluorine was contained as a halogen, the gas style which contains this fluorine with the compound with the element chosen out of carbon, sulfur, and nitrogen was contacted at the catalyst which comes to contain aluminum under presence of a steam, and about 200-800 degrees C, the aforementioned fluorine compound was hydrolyzed, and the technique of converting the aforementioned fluorine compound in a gas style into hydrogen fluoride was found out.

[0009] Like CF<sub>4</sub> which is object gas, and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, the halogenated compound which contains only a fluorine as a halogen has the property of the fluorine with high electronegativity to strong molecule internal force, and is the reactant scarce matter, and it hardly decomposes at the reaction with oxygen. That is, a high cracking severity is obtained only after adding H<sub>2</sub>O.

[0010] The fluorine compound made into the object of this invention is a halogenated compound which contains only a fluorine as a halogen. As a constituent of a compound, they are a fluorine, carbon, oxygen, sulfur, nitrogen, etc. As an example of a compound, it is CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>,

CSF8, SF6, NF3, etc.

[0011] The catalyst which comes to contain aluminum is used in the fluorine compound decomposition art of this invention. aluminum is used in the type of an oxide. Although aluminum can be used independently, it can use combining at least 1 component of Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, and the Si. Furthermore, S can be added for these catalysts and the decomposition activity of a catalyst can be raised to them.

[0012] It is required as a catalyst performance to have a high cracking severity and a long catalyst life. As a result of examining in detail the catalyst which shows these performances, it found out that high resolvability ability could be given with the raw material which also uses aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> simple substance.

[0013] A cracking severity can be raised rather than the case where aluminum is used independently, by using the catalyst which consists of aluminum and at least 1 component of Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Pt, Co, Zr, Ce, and the Si. In these catalysts, aluminum exists in the state of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or the added metal component, and a multiple oxide. Zn, nickel, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, and Si exist in the state of an oxide or the multiple oxide with aluminum. With these catalysts, it is desirable that aluminum is [ M ] 50-1 mol % at 50-99 mol % for the atomic ratio of aluminum:M (at least one of =Zn, and the nickel, Ti, Fe, Sn, Coes, Zr, Ces and Si). or the catalyst which consists of aluminum and Pt -- setting -- Pt -- 0.1 - 2wt% -- containing is desirable A high cracking severity is obtained by making the amount of addition components other than aluminum into aforementioned within the limits.

[0014] It is effective in obtaining a long catalyst life to suppress crystallization of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a catalyst, and it is desirable to multiple-oxide-ize the metal component which contained nickel, Zn, etc. and was added like NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and aluminum. As the technique of the enhancement in a catalyst performance, the technique of adding S is in a catalyst. The technique of using a sulfate at the time of catalyst manufacture, or using a sulfuric acid as the addition technique of S, is applicable. S in a catalyst is SO<sub>4</sub>. It exists in the type of ion etc. and the work which strengthens the quality of acid of a catalyst is carried out. The amount of S has 0.1 - 20 desirable % of the weight.

[0015] In the decomposition art of this invention, you may add oxygen in the gas style containing fluorine compounds, such as CF<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. It can use for oxidation reaction of CO in cracked gas etc.

[0016] There are followings in the typical reaction of the decomposition reaction of a fluorine compound.

[0017]  
 $\text{CF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{HF}$  -- (formula 1)  $\text{C}_2\text{F}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + 6\text{HF}$  -- (formula 2)  $\text{CHF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{HF}$  -- (formula 3)

Although CO generates at the reaction which reaches (formula 3) (formula 2), since the catalyst of this invention also has CO oxidizing quality ability, if oxygen exists, it is CO<sub>2</sub> about CO. It can carry out.

[0018] It is necessary to adjust the amount of the steam to add so that a hydrogen molecule equivalent to the F number in the fluorine compound to process at least may exist. Thereby, the fluorine in a compound can be converted into hydrogen fluoride, and it is made to the gestalt which is easy to carry out after treatment.

[0019] The reaction temperature which hydrolyzes a fluorine compound has desirable about 200-800 degrees C. The reaction temperature in the case of processing the fluorine compound which consists of carbon, a fluorine, and hydrogen at least has desirable about 500-800 degrees C. A degradation of a catalyst is quick, although a high cracking severity will be obtained, if it is used at the elevated temperature beyond this. Moreover, the cauterization of an equipment material becomes easy to progress. In contacting for a catalyst the gas style which contains only a fluorine as a halogen and contains this fluorine with the compound with the element chosen out of carbon, sulfur, and nitrogen, it is 0.1 - 3vol% to make the content of the fluorine compound in a gas style into 0.1 - 10vol% desirable still preferably. Moreover, space velocity is 100 per-hour -10,000. Per hour is desirable still desirable and it is 100 per-hour -3,000. It is per hour. It is asked for space velocity (h-1) in a reactant gas flow rate (ml/h) / the amount (ml) of catalysts.

[0020] In the fluorine compound decomposition art by this invention, hydrogen fluoride, a carbon dioxide, etc. generate as a decomposition product. In addition, sulfur oxides, such as SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>, and NO and NO<sub>2</sub> The nitrogen oxide of a grade may generate. In order to remove these decomposition products, it is desirable for an alkali solution to wash or to wash with water. The technique of washing with water is desirable as technique of removing hydrogen fluoride, suppressing the cauterization of equipment. However, it is desirable to neutralize the water containing hydrogen fluoride with alkali after that in the case of a backwashing by water. As alkali, common alkali reagents, such as the aqueous solution of a calcium hydroxide or a sodium hydroxide and slurry liquid, can be used.

[0021] As an aluminum raw material for preparing the catalyst of this invention, the mixture of gamma-alumina, gamma-alumina, and a delta alumina etc. can be used. What formed the oxide by baking shows high decomposition activity, using especially a Boehmite as an aluminum raw material.

[0022] A nitrate, a sulfate, an ammonium salt, a chloride, etc. can be used as a raw material of the various metal components for preparing the catalyst of this invention. Nickel nitrate, a nickel sulfate, etc. can be used as a nickel raw material. These hydrates can also be used. Sulfuric-acid titanium, a titania sol, etc. can be used as a Ti raw material.

[0023] The manufacturing method of the catalyst of this invention can use all, such as settling used for a manufacture of a usual catalyst, the impregnating method, and the mulling method.

[0024] Moreover, the catalyst in this invention can be fabricated a grain, in the shape of a honeycomb, etc. as it is, and can be used. As a fabricating method, arbitrary technique is employable according to the purposes, such as an extrusion-molding method, the making tablet fabricating method, and a rolling-motion granulation method. Moreover, it can also be used by the ability coating the honeycomb and plate made from a ceramic metallurgy group.

[0025] Although the reactor used in order to enforce the art of this invention is easy to be a usual fixed-bed, moving-bed, or fluid

bed type thing, since corrosive gas, such as HF, occurs as decomposition generation gas, it should constitute the reactor from a material which is hard to damage by these corrosive gas.

[0026] The processor used in order to enforce the art of this invention A means to supply nitrogen, air, or oxygen to the means, for example, the gas style, which adjusts the concentration of the fluorine compound in a gas style other than the above-mentioned reactor, A means to heat at least one side in order to contact a gas style and the aforementioned catalyst at the temperature of 200-800 degrees C, A means to add a steam or water to the aforementioned gas style in order to disassemble the aforementioned fluorine compound, When the aforementioned gas style contacts the catalyst with which the aforementioned reactor was filled up Water and/, or an alkaline-water solution washes the generated decomposition product, and it is a part of carbon dioxide in this decomposition product, a part of sulfur oxides, such as SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub>, NO, and NO<sub>2</sub>. The exhaust gas washing tub which removes the part and hydrogen fluoride of nitrogen oxide of a grade is provided. It is still desirable to establish a means to adsorb with an adsorbent etc. the carbon monoxide in the aforementioned decomposition product which was not removed by the latter part of an exhaust gas washing tub, a sulfur oxide, and nitrogen oxide.

[0027] The art of the fluorine compound inclusion gas of this invention is also applicable to the established semiconductor works. since the semiconductor works generally have the offgas treatment equipment of acid component gas -- this -- using -- the catalyst of this invention -- CF<sub>4</sub> etc. -- it installs in the exhaust gas line of a fluorine compound, and if a steam is added and heated, decomposition processing of the fluorine compound can be carried out Moreover, it can move to the location in which the whole equipment or a part of this invention is loaded into a truck etc., and the discarded fluorine compound stuffing bomb is stored, and the contained fluorine compound can also be extracted and processed directly. Moreover, you may carry simultaneously the exhaust gas adsorption tub which adsorbs the circulating pump which circulates through the penetrant remover in an exhaust gas washing tub, the carbon monoxide in exhaust gas, etc. Moreover, you may carry a generator etc.

[0028] According to the decomposition art of the fluorine compound of this invention, a fluorine compound can be disassembled at low temperature and an operation cost can be reduced.

[0029] According to this invention, although the cauterization of the equipment material by acid components, such as HF decomposed and generated, poses a problem when processing fluorine compound inclusion gas, since the temperature to use is low temperature, a corrosion rate is small and can decrease the maintenance frequency of equipment.

[0030] The decomposition art of the fluorine compound of this invention consists of an exhaust gas washing process which carries out the saturation elimination of the acid component in the catalytic-reaction process which disassembles a fluorine compound, and decomposition generation gas, and can miniaturize equipment.

[0031] In order to base disassembly of a fluorine compound on the reaction with a steam, its safety as a decomposition art is high, and it does not have danger, such as an explosion, like [ at the time of using combustible gas ].

[0032]

[Gestalt of implementation of invention] Hereafter, an example explains this invention still in detail. this invention is not limited only to these examples.

[0033] Drawing 1 shows an example of the decomposition treatment process of the halogenated compound in the case of using at a semiconductor etching process.

[0034] the inside of the etching kiln decompressed at the etching process -- CF<sub>4</sub> etc. -- a fluorine compound 1 is put in, and it excites for 20 minutes with a plasma, and is made to react with a semiconductor The inside of a chamber is replaced by N<sub>2</sub> after that, the concentration of a halogenated compound is diluted to several percent, and it has discharged out of etching kiln by about 10l./min.

[0035] this exhaust gas -- air 3 -- adding -- CF<sub>4</sub> etc. -- the halogenated compound was diluted At this time, you may add and dilute nitrogen. Moreover, you may add and dilute nitrogen and oxygen. The reactant gas 5 which added the steam with the water addition vessel 4 further to this dilution gas is sent to a decomposition process. A decomposition process is performed using the reactor filled up with the catalyst. The concentration of the halogenated compound in reactant gas is about 0.5 - 1%. In a decomposition process, reactant gas 5 is contacted at the catalyst which comes to contain aluminum on condition that space-velocity 1,000 per hour (a space-velocity (h-l) = reactant gas flow rate (ml/h) / the amount of catalysts (ml)), and about 200-800 degrees C. In this case, reactant gas may be heated and a catalyst may be heated with an electric furnace etc. Cracked gas 6 is sent to an exhaust gas washing process. At an exhaust gas washing process, the spray of the water 7 is carried out to cracked gas 6, and the exhaust gas 8 from which the acid component in cracked gas was removed is emitted out of a system. The acid drainage 9 containing the sour gas is processed with an existing [ semiconductor works ] waste-water-treatment facility. CF<sub>4</sub> etc. -- the cracking severity of a halogenated compound analyzes reactant gas 5 and cracked gas 6 using FID (abbreviated name of Flame Ionization Detector) gas chromatograph, and TCD (abbreviated name of ThermalConductivity Detector) gas chromatograph, and asks for them by the material balance of an inlet and an outlet

[0036] An example of the processor of this invention is shown in drawing 10 . The spray of the water is carried out by the inlet spray 10, and the fluorine compound gas from an etching process is SiF<sub>4</sub> in gas. The impurity of a grade is removed. This gas and the water 7 refined with air 3, ion exchange resin 11, etc. heat at a heater 13 within a preheater 12. A reactor 15 is filled up with the catalyst 14 containing aluminum. Moreover, it has the cooling room 17 which has the spray means 16 of water, and the spray means 18 of water in the latter part of a reactor 15, and it is equipped with the exhaust gas washing tub 20 containing a filler 19. Exhaust gas 8 is pulled by the blower 21, and the acid drainage 9 is pulled with a pump 22. In addition, an ion exchange treatment is carried out and the water containing the hydrogen fluoride of an exhaust gas washing tub can be reused as a charge of pure Suibara.

[0037] (Example 1) this example is an example which investigated the activity of various fluorine compound decomposition catalysts.

[0038] Air was added and diluted in C2F6 gas of 99% or more of purity. To this dilution gas, the steam was added further. The steam made the pure water supply and gasify to the coil upper part by about 0.2ml/min using a micro tube pump. C2F6 concentration in reactant gas was about 0.5%. The catalyst and space velocity 2,000 which warmed this reactant gas from the coil exterior to predetermined temperature with the electric furnace It was made to contact in per hour.

[0039] A coil is a coil with a bore of 32mm made from an Inconel, has the catalyst bed in the center of a coil, and has the pyrometer tube with an outer diameter of 3mm made from an Inconel inside. The bubbling of the decomposition generation gas which passed the catalyst bed was carried out into the calcium-fluoride solution, and it was emitted out of the system. It asked for the cracking severity of C2F6 by the following formula by FID gas chromatograph and TCD gas chromatograph.

[0040]

[A-one number]

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のハロゲン化合物}}{\text{供給したハロゲン化合物}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数} 1)$$

[0041] The method of preparation of each catalyst with which the above-mentioned conditions were presented below at the examination is shown.

[0042] The Boehmite powder of catalyst 1; marketing was dried at 120 degrees C for 2 hours. It is 0.5 at 300 degrees C in 200g of this xeransis powder. Time baking was carried out, and further, burning temperature was raised to 700 degrees C, and was calcinated for 2 hours. The obtained powder was put into metal mold and compression molding was carried out by the pressure of 500kg/cm2. A cast is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst after completion consists of aluminum2O3.

[0043] The Boehmite powder of catalyst 2; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 85.38g of zinc nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Zn=91:9 (mol %) in the atomic ratio. This catalyst contains the multiple oxide of ZnAl2O4 other than aluminum oxide and Zn oxide.

[0044] The Boehmite of catalyst 3; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 50.99g of nickel-sulfate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=91:9 (mol %) in the atomic ratio. This catalyst contains aluminum oxide, nickel oxide, the multiple oxide of NiAl2O4, and S oxide.

[0045] The Boehmite powder of catalyst 4; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 300g of this xeransis powder, it is 125.04g of nickel nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=91:9 (mol %) in the atomic ratio. This catalyst contains aluminum oxide, nickel oxide, and the multiple oxide of NiAl2O4.

[0046] The Boehmite powder of catalyst 5; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. 300g of this xeransis powder, 354.4g of 30% sulfuric-acid titanium solutions It mulled, adding about 300g of pure waters. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 5 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Ti=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0047] The Boehmite powder of catalyst 6; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 115.95g of iron nitrate 9 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Fe=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0048] The Boehmite powder of catalyst 7; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is the 95.43g of the chlorination second tin hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Sn=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0049] The Boehmite powder of catalyst 8; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. To 200g of this xeransis powder, the aqueous solution which diluted 22.2g (Pt concentration 4.5wt%) of dinitrodiammine Pt(II) nitric-acid solutions with 200ml of pure waters was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst after completion is Pt to 3100 % of the weight of aluminum2O 0.68 weight % It contained.

[0050] The Boehmite powder of catalyst 9; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 300g of this xeransis powder, it is 125.87g of cobalt-nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Co=91:9 (mol %)



in the atomic ratio.

[0051] The Boehmite powder of catalyst 10; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 76.70g of zirconium nitrate 2 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Zr=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0052] The Boehmite powder of catalyst 11; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 124.62g of cerium-nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Ce=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0053] The Boehmite powder of catalyst 12; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 300g of this xeransis powder, it is 20wt% silica sol 129.19g. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. The examination was presented as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Si=91:9 (mol %) in the atomic ratio.

[0054] A test result with a reaction temperature [ of the above-mentioned catalysts 1-12 ] of 700 degrees C is shown in drawing 2. The decomposition activity of the catalyst which consists of a catalyst which consists of aluminum and Zn, and aluminum and nickel towers [ otherwise ] and is high. Subsequently, the decomposition activity of the catalyst which consists of aluminum and Ti is high. It is considered to be the effect of S that a catalyst 3 has high activity rather than a catalyst 4.

[0055] (Example 2) this example is the result of preparing the catalyst to which composition of aluminum and nickel was changed, and investigating the decomposition activity of C2F6 using the same aluminum raw material as the catalyst 4 of an example 1, and nickel raw material.

[0056] The Boehmite powder of catalyst 4-1; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 8.52g of nickel nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=99:1 (mol %) in the atomic ratio.

[0057] The Boehmite powder of catalyst 4-2; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 300g of this xeransis powder, it is 66.59g of nickel nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=95:5 (mol %) in the atomic ratio.

[0058] The Boehmite powder of catalyst 4-3; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 210.82g of nickel nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=80:20 (mol %) in the atomic ratio.

[0059] The Boehmite powder of catalyst 4-4; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 361.16g of nickel nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=70:30 (mol %) in the atomic ratio.

[0060] The Boehmite powder of catalyst 4-5; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 562.1g of nickel nitrate 6 hydrates. It mixed, and it mulled, adding water. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:nickel=60:40 (mol %) in the atomic ratio.

[0061] C2F6 concentration was made into 2% for the activity of a catalyst 4 and the catalyst 4-1 to the catalyst 4-5, and it investigated by the same technique as an example 1 except having set the amount of the pure water to supply to about 0.4ml/min. The cracking severity 6 hours after examination start is shown in drawing 3. When mol % of nickel/(nickel+aluminum) is 20 -30 mol %, activity is the highest, and subsequently to the 5-40 mol % of time, activity is high.

[0062] (Example 3) Using the same aluminum raw material as the catalyst 2 of an example 1, and Zn raw material, this example prepares the catalyst to which composition of aluminum and Zn was changed, and investigates activity.

[0063] The Boehmite powder of catalyst 2-1; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 215.68g of zinc nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Zn=80:20 (mol %) in the atomic ratio.

[0064] The Boehmite powder of catalyst 2-2; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 200g of this xeransis powder, it is 369.48g of zinc nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after

mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Zn=70:30 (mol %) in the atomic ratio.

[0065] The Boehmite powder of catalyst 2-3; marketing was dried at 120 degrees C for 1 hour. In 126.65g of this xeransis powder, it is 96.39g of zinc nitrate 6 hydrates. The melted aqueous solution was added and mulled. It dried at 250-300 degrees C after mulling for about 2 hours, and calcinated at 700 degrees C for 2 hours. A baking object is ground and sifted out and it is 0.5 to 1 mm. It considered as particle size. The catalyst composition after completion was aluminum:Zn=85:15 (mol %) in the atomic ratio.

[0066] C2F6 concentration was made into 2% for the activity of a catalyst 2 and the catalyst 2-1 to the catalyst 2-3, and it investigated by the same technique as an example 1 except having set the amount of the pure water to supply to about 0.4ml/min. The cracking severity 6 hours after examination start is shown in drawing 4. Activity is the highest when mol % of nickel/(nickel+aluminum) is 10 -30 mol %.

[0067] (Example 4) this example is the result of changing reaction temperature and performing decomposition of CF4, CHF3, and C2F6. A test condition is space velocity 1,000. It is the same as that of an example 1 except having considered as per hour and having diluted the halogenated compound with nitrogen instead of air. The catalyst used the catalyst 4-3 in an example 2. The result of the examination with each reaction temperature is shown in drawing 5. The catalyst which consists of aluminum and nickel has high decomposition activity also to CHF3 and CF4. Moreover, to these fluorine compounds, it has the activity even with the low high temperature of about 600 degrees C, and is especially CHF3. It received, and when CHF3 concentration in reactant gas was 0.1%, at least 300 degrees C decomposed 35%.

[0068] (Example 5) this example is the result of investigating the influence of the steam in decomposition of C2F6. A test condition is space velocity 1,000. Except having considered as per hour, it is the same as that of an example 1. The catalyst made reaction temperature 700 degrees C using the catalyst 4 in an example 1. The examination supplied the steam 2 hours after reaction start, and stopped supply of a steam after that. It was begun again to supply a steam 5 hours after. The result of an examination is shown in drawing 6. The cracking severity increased at the time of addition of a steam, and decomposition of C2F6 became clear [ being based on hydrolysis ].

[0069] (Example 6) this example is the result of performing SF6 and decomposition of C3F8 using the catalyst 4-3 which consists of aluminum and nickel. SF6 A test condition is SF6 of 99% or more of purity. It is the same as that of an example 1 except having considered as space-velocity 1,000 per hour, and having diluted SF6 with nitrogen instead of air using gas. The test condition of C3F8 is the same as the example 1. A test result is shown in drawing 7. SF6 in the reactant gas of a coil inlet SF6 in an amount and the cracked gas after alkali absorption-cell transit As a result of measuring an amount by TCD gas chromatograph and asking for a cracking severity by the following formula, it is SF6 in 550 to 700 degree C reaction temperature. The cracking severity was 99% or more. By decomposition examination of C3F8, the high conversion was obtained with the reaction temperature of 700 degrees C or more.

[0070]

[A-two number]

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のSF}_6\text{量}}{\text{供給したSF}_6\text{量}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数2})$$

[0071] (Example 7) The catalyst 4-3 which consists of aluminum and nickel is used, and this example is NF3. It is the result of decomposing. The test condition is the same as an example 6 except having used NF3 gas of 99% or more of purity. Reaction temperature was made into 700 degrees C. NF3 in the reactant gas of a coil inlet NF3 in an amount and the cracked gas after alkali absorption-cell transit As a result of measuring an amount by TCD gas chromatograph and asking for a cracking severity by the following formula, the cracking severity was 99% or more. Moreover, a cracking severity 700 degrees C or less is shown in drawing 8. At least 400 degrees C are 99.9% of cracking severities. It was obtained.

[0072]

[A-three number]

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のNF}_3\text{量}}{\text{供給したNF}_3\text{量}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数3})$$

[0073] (Example 8) The catalyst which contains aluminum and Zn aluminum:Zn=85:15 (mol %) by the atomic ratio is used, and they are CF4, C4F8, and CHF3. It decomposed.

[0074] CF4 Decomposition is CF4 of 99% or more of purity. Air was added and diluted in gas, the steam was added further, and it carried out by making a catalyst contact with predetermined reaction temperature. Space velocity is 1,000. It is per hour.

[0075] CF4 in reactant gas concentration -- about 0.5% it is . A steam is CF4. The flow rate was adjusted so that it might be about 50 times the gas.

[0076] CHF3 And decomposition of C4H8 was performed similarly.

[0077] The test result of drawing 9 is shown. The catalyst which consists of aluminum and Zn shows high decomposition activity also to CHF3 and CF4. When making it 700 degrees-C order or the other temperature to C4F8, it was shown clearly that high decomposition activity was shown.

[0078]

[Effect of the invention] According to this invention, decomposition processing of CF<sub>4</sub> and the halogenated compound which contains only a fluorine as a halogen like C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> can be carried out efficiently.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-70322

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

U.S. PTO  
09/651783  
00/30/00

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B Z

B 0 1 J 21/04

B 0 1 J 21/04

A

21/06

21/06

A

23/06

23/06

A

23/10

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-172543

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-163717

(32) 優先日 平 9 (1997) 6月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 菅野 周一

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 池田 伸三

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 安田 健

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解処理方法、触媒及び分解処理装置

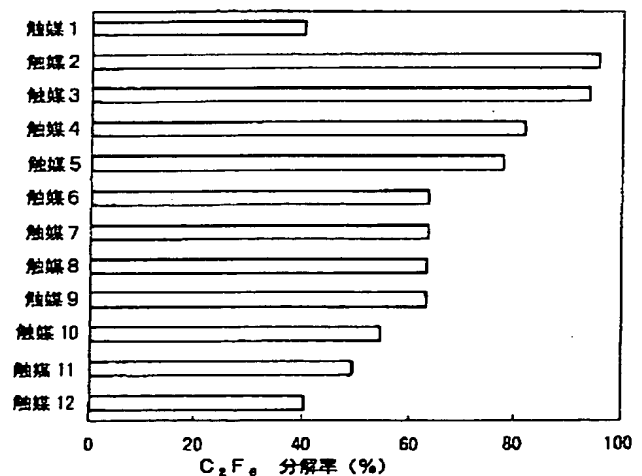
(57) 【要約】

【課題】  $CF_4$ 、 $C_2F_6$  などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理する。

【解決手段】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を含むガス流を、水蒸気の下で Al と Ni、Al と Zn、Al と Ti からなる触媒のように Al を含んでなる触媒と約 200～800℃ で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化する。

【効果】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理することができる。

図 2



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の下で、Alを含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項2】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流を、Alを含み、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つを含む触媒と接触させることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項3】請求項2に記載の方法において、前記触媒が更にSを含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項4】請求項2に記載の方法において、前記触媒を構成する成分が各成分単独の酸化物或いはAlと他の成分との複合酸化物の状態に含まれていることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項5】請求項1に記載の方法において、前記フッ素化合物を含むガス流が $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_4F_{10}$ ,  $C_5F_{12}$ よりなるフッ素化合物の少なくとも1つを含み、該フッ素化合物をCOと $CO_2$ の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項6】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流が $SF_6$ よりなるフッ素化合物を含み、該 $SF_6$ を $SO_2$ と $SO_3$ の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項7】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流が $NF_3$ よりなるフッ素化合物を含み、該 $NF_3$ をNOと $NO_2$ と $N_2O$ の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項8】ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の下で、Alを含んでなる触媒と約200～800℃の温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化し、その後、該フッ化水素を含むガス流を水と接触させてフッ化水素を除去し、このフッ化水素を含む水をアルカリにより中和することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法。

【請求項9】ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を加水分解するために使用する触媒であって、Al酸化物を含んでなることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項10】請求項9において、Alと、Zn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つとからなり、A

l:M (MはZn, Ni, Ti, Fe, Sn, Co, Zr, Ce, Siの少なくとも1つ)の原子比がAlが50～99モル%で、Mが50～1モル%であることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項11】請求項10に記載の触媒において、更にSを0.1～20重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項12】請求項10に記載の触媒において、前記各成分が各成分単独の酸化物或いはAlと他の成分との複合酸化物の状態で存在することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項13】請求項10に記載の触媒において、AlとPtとからなり、Ptを0.1～2重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒。

【請求項14】Alを含んでなる触媒を充填した反応器と、該反応器で処理されるフッ素と炭素、硫黄、窒素の1つとの化合物を含むガス流に水蒸気を添加する水添加器と、該反応器に充填された触媒及び該反応器に導入されるフッ素化合物含有ガス流の少なくとも一方をフッ素化合物が加水分解しうる温度まで加熱するための加熱手段とを備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

【請求項15】請求項14に記載の装置において、前記反応器の後段に該反応器より排出されたガス流を水で洗浄するための排ガス洗浄槽を備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素を含有する化合物を低温で効率良く分解処理する方法及び触媒並びに分解処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物ガスは、半導体エッチング剤、半導体洗浄剤などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こすことが判明した。

【0003】 $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $SF_6$ ,  $NF_3$ などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含有している。フッ素はすべての元素の中でもっとも電気陰性度が高く、化学的に非常に安定な物質を形成する。特に $CF_4$ ,  $C_2F_6$ などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、燃焼などで分解するには高温に加熱する必要がある、大量のエネルギーを消費する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きく、適切な分解処理方法がないのが現状である。

【0004】分解処理方法として、現在、提案されつつ

あるのは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、プロパンなどの可燃ガスを使用するため、燃焼により大量の $\text{CO}_2$ 及び有害物質である $\text{NO}_x$ が生成する。また、プロパンなどの可燃ガスを使用するため爆発の危険性がある。また、 $1000^\circ\text{C}$ 近くで燃焼するため、ハロゲン化合物の分解で生成する腐食性ガスによって炉壁が損傷し、メンテナンスの頻度が高くなり運転コストが大きくなる。従って、より低温でかつ有害物質を生成しないで分解できる技術が必要である。

【0005】ハロゲン化合物の分解触媒について、これまでに様々な特許が出願されているが、本発明の対象ガスであるハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を分解したという報告は少ない。特開平3-66388号公報には、チタニアを含む触媒によるハロゲン化合物の加水分解について記載されているが、ハロゲンとしてフッ素のみを含有する $\text{CF}_4$ に対しては分解性能を示さないと記述されている。また、Chem. Lett. (1989) pp. 1901-1904に記載されているように、岡崎らは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /活性炭を用いて $\text{CF}_3\text{C}-14$  ( $\text{CF}_4$ )を加水分解することを試みたが、分解しなかった。ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物の分解については、特開平7-116466号公報に、フッ化水素処理無機酸化物からなる分解剤を用いた例が報告されている程度である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を低温で効率良く分解する分解処理方法、及び高い分解率と長い触媒寿命を持つ分解触媒及び分解処理装置を提供するものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有する化合物を低温でかつ高効率で分解が可能であり、また分解ガス中の腐食性ガスによる装置の腐食が生じにくい分解処理方法の検討を詳細に進めた結果、本発明に至った。

【0008】即ち、ハロゲンとしてフッ素のみを含有し、該フッ素を炭素、硫黄及び窒素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の下でAlを含んでなる触媒と約 $200\sim 800^\circ\text{C}$ で接触させ前記フッ素化合物を加水分解して、ガス流中の前記フッ素化合物をフッ化水素に転化する方法を見いだした。

【0009】対象ガスである $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物は、電気陰性度の高いフッ素の性質から分子内力が強く、反応性の乏しい物質であり、酸素との反応ではほとんど分解しない。すなわち $\text{H}_2\text{O}$ を添加して初めて高い分解率が得られる。

【0010】本発明の対象とするフッ素化合物は、ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物であ

る。化合物の構成成分としては、フッ素、炭素、酸素、硫黄、窒素などであり、化合物の一例としては $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_2\text{HF}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 等である。

【0011】本発明のフッ素化合物分解処理方法においては、Alを含んでなる触媒を用いる。Alは酸化物の形で用いられる。Alは単独で用いることができるが、そのほかに、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Pt、Co、Zr、Ce、Siのうちの少なくとも一成分と組合せて用いることができる。さらに、これらの触媒にSを添加して触媒の分解活性を高めることができる。

【0012】触媒性能として必要なのは、高い分解率と長い触媒寿命を持つことである。これらの性能を示す触媒を詳細に検討した結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単体でも使用する原料によって高い分解性能を持たすことができることを見出した。

【0013】Alと、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Pt、Co、Zr、Ce、Siのうちの少なくとも一成分とからなる触媒を用いることによって、Alを単独で使用する場合よりも分解率を高めることができる。これらの触媒中では、Alは $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、または添加した金属成分と複合酸化物の状態で存在する。Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Siは酸化物、またはAlとの複合酸化物の状態で存在する。これらの触媒では、Al:M (=Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Siの少なくとも1つ)の原子比がAlが50~99モル%でMが50~1モル%であることが好ましい。またはAlとPtからなる触媒においては、Ptを0.1~2wt%含有することが好ましい。Al以外の添加成分の量を前記範囲内にすることによって高い分解率が得られる。

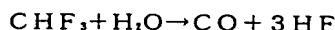
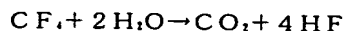
【0014】長い触媒寿命を得るには触媒中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶化を抑制することが有効であり、Ni、Znなどを含有して $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ などのように、添加した金属成分とAlとを複合酸化物化することが望ましい。触媒性能向上の方法としては、触媒中にSを添加する方法がある。Sの添加方法としては、触媒調製時に硫酸塩を使用する、あるいは硫酸を使用する、などの方法を適用できる。触媒中のSは $\text{SO}_4$ イオンの形で存在し、触媒の酸性質を強める働きをする。Sの量は0.1~20重量%が好ましい。

【0015】本発明の分解処理方法では、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ などのフッ素化合物を含むガス流中に酸素を添加してもよい。分解ガス中のCOなどの酸化反応に使うことができる。

【0016】フッ素化合物の分解反応の代表的な反応には次のようなものがある。

【0017】

5



【式2】及び【式3】の反応ではCOが生成するが、本発明の触媒はCO酸化性能も有するため、酸素が存在すればCOをCO<sub>2</sub>にすることができる。

【0018】添加する水蒸気の量は、処理するフッ素化合物中のF数と少なくとも同等の水素分子が存在するよう調節する必要がある。これにより、化合物中のフッ素をフッ化水素に転化することができ、後処理しやすい形態にできる。

【0019】フッ素化合物を加水分解する反応温度は、約200～800℃が好ましい。炭素とフッ素と水素から少なくとも構成されるフッ素化合物を処理する場合の反応温度は、約500～800℃が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食が進みやすくなる。ハロゲンとしてフッ素のみを含有し該フッ素を炭素、硫黄及び窒素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を触媒と接触させるに当たっては、ガス流中のフッ素化合物の含有量を0.1～10vol%とすることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3vol%である。また、空間速度は、100毎時～10,000毎時が好ましく、さらに好ましくは100毎時～3,000毎時である。空間速度(h<sup>-1</sup>)は反応ガス流量(ml/h)／触媒量(ml)で求められる。

【0020】本発明によるフッ素化合物分解処理方法においては、分解生成物としてフッ化水素、二酸化炭素などが生成する。このほかにSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等の硫酸化合物及びNO、NO<sub>2</sub>等の窒素酸化合物が生成する場合もある。これらの分解生成物を除去するためにアルカリ溶液で洗浄したり或いは水で洗浄することが好ましい。水で洗浄する方法は、装置の腐食を抑制しつつフッ化水素を除去する方法として好ましい。ただし、水洗浄の場合には、その後、フッ化水素を含む水をアルカリで中和することが望ましい。アルカリとしては、水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムの水溶液、スラリー液などの一般のアルカリ試薬を使用することができる。

【0021】本発明の触媒を調製するためのAl原料としては、γ-アルミナ、γ-アルミナとδ-アルミナの混合物などを使用することができる。特にペーマイトをAl原料として用い、焼成により酸化物を形成したものは高い分解活性を示す。

【0022】本発明の触媒を調製するための各種金属成分の原料としては、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物などを用いることができる。Ni原料としては硝酸ニッケルや硫酸ニッケルなどを使用することができる。これらの水和物も使用できる。Ti原料としては、硫酸チタン、チタニアゾルなどを使用することができる。

6

…【式1】

…【式2】

…【式3】

【0023】本発明の触媒の製造法は通常の触媒の製造に用いられる沈殿法、含浸法、混練法、などいずれも使用できる。

【0024】また、本発明における触媒は、そのまま粒状、ハニカム状などに成形して使用することができる。成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法など目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のハニカムや板にコーティングして使用することもできる。

【0025】本発明の処理方法を実施するために使用される反応器は、通常の固定床、移動床あるいは流動床型のものでよいが、分解生成ガスとしてHFなどの腐食性のガスが発生するので、これらの腐食性のガスによって損傷しにくい材料で反応器を構成すべきである。

【0026】本発明の処理方法を実施するために使用される処理装置は、前述の反応器の他に、ガス流中のフッ素化合物の濃度を調節する手段例えばガス流に対して窒素あるいは空気あるいは酸素を供給する手段、ガス流と前記触媒とを200～800℃の温度で接触させるために少なくとも一方を加熱する手段、前記フッ素化合物を分解するために水蒸気あるいは水を前記ガス流に対して添加する手段、前記反応器に充填された触媒に前記ガス流が接触することによって生成した分解生成物を水及び／あるいはアルカリ水溶液で洗浄して該分解生成物中の二酸化炭素の一部とSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等の硫酸化合物の一部とNO、NO<sub>2</sub>等の窒素酸化合物の一部とフッ化水素とを除去する排ガス洗浄槽とを具備する。排ガス洗浄槽の後段に除去されなかった前記分解生成物中の一酸化炭素、硫酸化合物、窒素酸化合物を吸着剤などによって吸着する手段を設けることは更に好ましい。

【0027】既設の半導体工場へ本発明のフッ素化合物含有ガスの処理方法を適用することもできる。半導体工場には一般に酸成分ガスの排ガス処理装置があるため、これを利用し、本発明の触媒のみをCF<sub>4</sub>などのフッ素化合物の排ガスラインに設置し、水蒸気を添加して加熱すれば、フッ素化合物を分解処理することができる。また、本発明の装置全体あるいは一部をトラック等に積載し、廃棄されたフッ素化合物詰めボンベを貯蔵している場所へ移動して、含有されているフッ素化合物を抜き出し、直接処理することもできる。また、排ガス洗浄槽内の洗浄液を循環する循環ポンプや、排ガス中の一酸化炭素などを吸着する排ガス吸着槽を同時に搭載してもよい。また、発電機などを搭載してもよい。

【0028】本発明のフッ素化合物の分解処理方法によれば、低温でフッ素化合物を分解することができ、運転コストを低減できる。

【0029】フッ素化合物含有ガスを処理する場合、分

解して生成するHFなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が低温であるため腐食速度が小さく、装置のメンテナンス頻度を減少できる。

【0030】本発明のフッ素化合物の分解処理方法は、フッ素化合物を分解する触媒反応工程と分解生成ガス中の酸成分を中和除去する排ガス洗浄工程とからなり、装置を小型化できる。

【0031】フッ素化合物の分解は水蒸気との反応によるため、分解処理方法としての安全性が高く、可燃ガスを使用した場合のように爆発などの危険性がない。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これら実施例にのみ限定されるものではない。

【0033】図1は、半導体エッチング工程で用いる場合のハロゲン化合物の分解処理プロセスの一例を示す。

【0034】エッチング工程では、減圧したエッチング炉内に $CF_4$ などのフッ素化合物1を入れて、プラズマで20分間励起し、半導体と反応させる。その後チャンバ内を $N_2$ で置換し、ハロゲン化合物の濃度を数%に希釈して約10 l/minでエッチング炉内から排出している。

【0035】この排出ガスに空気3を添加し $CF_4$ などのハロゲン化合物を希釈した。このとき窒素を添加して希釈してもよい。また、窒素と酸素を添加して希釈してもよい。この希釈ガスに、さらに水添加器4により水蒸気を添加した反応ガス5を分解工程に送る。分解工程は、触媒を充填した反応器を用いて行う。反応ガス中のハロゲン化合物の濃度は約0.5～1%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度1,000毎時(空間速度(h<sup>-1</sup>)=反応ガス流量(ml/h)/触媒量(ml))の条件でA1を含んでなる触媒と約200～800℃で接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよく、電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6に水7がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス8が系外に放出される。酸性ガスを含んだ酸性排水9は、半導体工場既設の排水処理設\*

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のハロゲン化合物}}{\text{供給したハロゲン化合物}} \times 100 (\%) \quad \dots (\text{数1})$$

【0041】以下に上記条件において試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0042】触媒1；市販のペーマイト粉末を120℃で2時間乾燥した。この乾燥粉末200gを300℃で0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700℃にあげ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒は $Al_2O_3$ からなる。

\* 備で処理される。 $CF_4$ などのハロゲン化合物の分解率は、反応ガス5と分解ガス6をFID(Flame Ionization Detectorの略称)ガスクロマトグラフ、TCD(Thermal Conductivity Detectorの略称)ガスクロマトグラフを用いて分析し、入口及び出口の物質収支により求める。

【0036】図10に、本発明の処理装置の一例を示す。エッチング工程からのフッ素化合物ガスは、入口スプレー10で水がスプレーされ、ガス中の $SiF_4$ 等の不純物が除去される。このガスと、空気3及びイオン交換樹脂11等で精製された水7とが予熱器12内でヒーター13により加熱されるようになっている。反応器15はA1を含む触媒14を充填したものである。又、反応器15の後段に、水のスプレー手段16を有する冷却室17及び水のスプレー手段18を有し、充填材19を含む排ガス洗浄槽20を備えている。排ガス8はブロワー21により引かれ、酸性排水9はポンプ22で引かれる。なお、排ガス洗浄槽のフッ化水素を含む水は、イオン交換処理して、純水原料として再利用することが可能である。

【0037】(実施例1)本実施例は、各種フッ素化合物分解触媒の活性を調べた例である。

【0038】純度99%以上の $C_2F_6$ ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を約0.2ml/minで反応管上部へマイクロチューブポンプを用いて供給しガス化させた。反応ガス中の $C_2F_6$ 濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から所定温度に加熱した触媒と空間速度2,000毎時で接触させた。

【0039】反応管は内径32mmのインコネル製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成ガスはフッ化カルシウム溶液中にバブリングさせ、系外に放出した。 $C_2F_6$ の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、次式で求めた。

【0040】

【数1】

【0043】触媒2；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物85.38gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1:Zn=91:9(モル%)であった。この触媒は、A1酸化物、Zn酸化物のほかZn $Al_2O_4$ の複合酸化物を含む。



【0044】触媒3；市販のペーマイトを120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硫酸ニッケル6水和物50.99gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=91:9(モル%)であった。この触媒は、Al酸化物、Ni酸化物、NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物及びS酸化物を含む。

【0045】触媒4；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物125.04gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=91:9(モル%)であった。この触媒は、Al酸化物、Ni酸化物及びNiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物を含む。

【0046】触媒5；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gと30%硫酸チタン溶液354.4gを純水約300gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ti=91:9(モル%)であった。

【0047】触媒6；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸鉄9水和物115.95gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Fe=91:9(モル%)であった。

【0048】触媒7；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、塩化第二すず水和物95.43gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Sn=91:9(モル%)であった。

【0049】触媒8；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、ジニトロジアンミンPt(II)硝酸溶液(Pt濃度4.5wt%)22.2gを純水200mlで希釈した水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100重量%に対してPtを0.68

重量%含んでいた。

【0050】触媒9；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸コバルト6水和物125.87gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Co=91:9(モル%)であった。

【0051】触媒10；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ジルコニル2水和物76.70gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Zr=91:9(モル%)であった。

【0052】触媒11；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸セリウム6水和物124.62gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ce=91:9(モル%)であった。

【0053】触媒12；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、20wt%シリカゾル129.19gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl:Si=91:9(モル%)であった。

【0054】上記触媒1～12の反応温度700℃での試験結果を図2に示す。AlとZnからなる触媒及びAlとNiからなる触媒の分解活性が他にぬきんで高い。次いでAlとTiからなる触媒の分解活性が高い。触媒3が触媒4よりも高活性を有するのは、Sの効果と思われる。

【0055】(実施例2)本実施例は、実施例1の触媒4と同じAl原料、Ni原料を用い、AlとNiの組成を変化させた触媒を調製し、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解活性を調べた結果である。

【0056】触媒4-1；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硫酸ニッケル6水和物8.52gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl:Ni=99:1(モル%)であった。

【0057】触媒4-2；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物66.59gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Ni=95:5(モル%)であった。

【0058】触媒4-3；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物210.82gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Ni=80:20(モル%)であった。

【0059】触媒4-4；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物361.16gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Ni=70:30(モル%)であった。

【0060】触媒4-5；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物562.1gを混ぜ、水を添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Ni=60:40(モル%)であった。

【0061】触媒4、触媒4-1から触媒4-5の活性を、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図3に示す。Ni/(Ni+Al)のモル%が20-30モル%のときに最も活性が高く、次いで5-40モル%のときに活性が高い。

【0062】(実施例3)本実施例は、実施例1の触媒2と同じAl原料、Zn原料を用い、AlとZnの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べたものである。

【0063】触媒2-1；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物215.68gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Zn=80:20(モル%)であった。

【0064】触媒2-2；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物369.48gを溶かした水溶液を添加

し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Zn=70:30(モル%)であった。

【0065】触媒2-3；市販のペーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末126.65gに、硝酸亜鉛6水和物96.39gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉碎、篩い分けして0.5-1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl: Zn=85:15(モル%)であった。

【0066】触媒2、触媒2-1から触媒2-3の活性を、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図4に示す。Ni/(Ni+Al)のモル%が10-30モル%のときに最も活性が高い。

【0067】(実施例4)本実施例は、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解を反応温度を変えて行った結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時とし、ハロゲン化合物を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例2中の触媒4-3を用いた。各反応温度での試験の結果を図5に示す。AlとNiからなる触媒は、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>に対しても高い分解活性を有する。又、これらのフッ素化合物に対しては600℃程度の低い温度でも高い活性を有し、特にCHF<sub>3</sub>に対しては、反応ガス中のCHF<sub>3</sub>濃度が0.1%の場合、300℃でも35%分解した。

【0068】(実施例5)本実施例は、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解における水蒸気の影響を調べた結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時とした以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例1中の触媒4を用い、反応温度は700℃とした。試験は反応開始から2時間後まで水蒸気を供給し、その後、水蒸気の供給を停止した。5時間後再び水蒸気を供給し始めた。試験の結果を図6に示す。水蒸気の添加時に分解率が高まりC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解は加水分解によることが明らかとなった。

【0069】(実施例6)本実施例は、AlとNiからなる触媒4-3を用いて、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解を行った結果である。SF<sub>6</sub>の試験条件は、純度99%以上のSF<sub>6</sub>ガスを用い、空間速度1,000毎時とし、SF<sub>6</sub>を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の試験条件は実施例1と同じである。試験結果を図7に示す。反応管入口の反応ガス中のSF<sub>6</sub>量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のSF<sub>6</sub>量をTCDガスクロマトグラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、反応温度550-700℃でのSF<sub>6</sub>分解率は99%以上であった。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解試験では、700℃以上の反応温度で高い反応率が得られた。

【0070】

【数2】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のSF}_6\text{量}}{\text{供給したSF}_6\text{量}} \times 100 (\%) \quad \dots \text{【数2】}$$

【0071】（実施例7）本実施例は、AlとNiからなる触媒4-3を用いてNF<sub>3</sub>の分解を行った結果である。試験条件は、純度99%以上のNF<sub>3</sub>ガスを用いた以外は実施例6と同様である。反応温度を700℃とした。反応管入口の反応ガス中のNF<sub>3</sub>量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のNF<sub>3</sub>量をTCDガスクロマト\*10

\* グラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、分解率は99%以上であった。また、700℃以下の分解率を図8に示す。400℃でも分解率99.9%が得られた。

【0072】

【数3】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のNF}_3\text{量}}{\text{供給したNF}_3\text{量}} \times 100 (\%) \quad \dots \text{【数3】}$$

【0073】（実施例8）AlとZnを原子比でAl:Zn=85:15（モル%）含む触媒を用いて、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>の分解を行った。

【0074】CF<sub>4</sub>の分解は、純度99%以上のCF<sub>4</sub>ガスに空気を添加して希釈し、更に水蒸気を添加し、所定の反応温度で触媒と接触させることによって行った。空間速度は1,000 毎時である。

【0075】反応ガス中のCF<sub>4</sub>濃度は約0.5%である。水蒸気はCF<sub>4</sub>ガスの約50倍となるように流量を調節した。

【0076】CHF<sub>3</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の分解も同様にして行った。

【0077】図9の試験結果を示す。AlとZnからなる触媒はCHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>に対しても高い分解活性を示す。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>に対しては、700℃前後あるいはそれ以外の温度にすれば高い分解活性を示すことが明らかにされた。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の処理プロセスを示す図である。

【図2】本発明の各触媒の性能を示す図である。

※

※【図3】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解性能を示す図である。

【図4】本発明のAl-Zn触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解活性を示す図である。

【図5】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>の分解活性を示す図である。

20 【図6】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解における水蒸気の影響を示す図である。

【図7】本発明のAl-Ni触媒のSF<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>の分解活性を示す図である。

【図8】本発明のAl-Ni触媒のNF<sub>3</sub>分解活性を示す図である。

【図9】本発明のAl-Zn触媒のCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>の分解活性を示す図である。

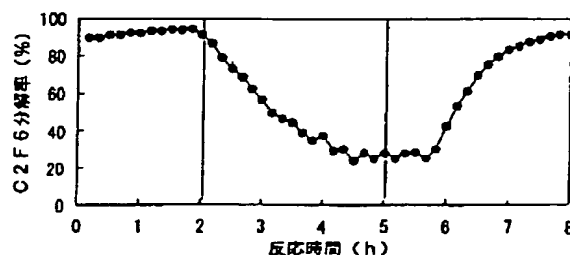
【図10】本発明の一実施例による分解処理装置の概略構成図である。

30 【符号の説明】

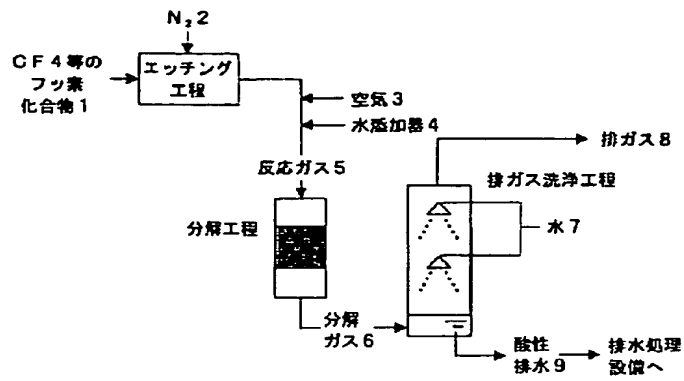
1…CF<sub>4</sub>などのフッ素化合物、2…N<sub>2</sub>、3…空気、4…水添加器、5…反応ガス、6…分解ガス、7…水、8…排ガス、9…酸性排水、10…入口スプレー、11…イオン交換樹脂、12…予熱器、13…ヒーター、14…触媒、15…反応器、16、18…スプレー手段、17…冷却室、19…充填材、20…排ガス洗浄槽、21…ブロー、22…ポンプ。

【図6】

図 6

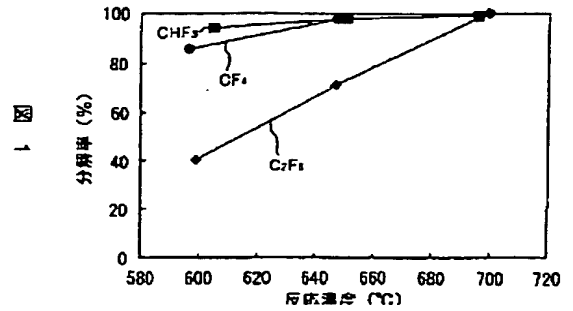


【図 1】



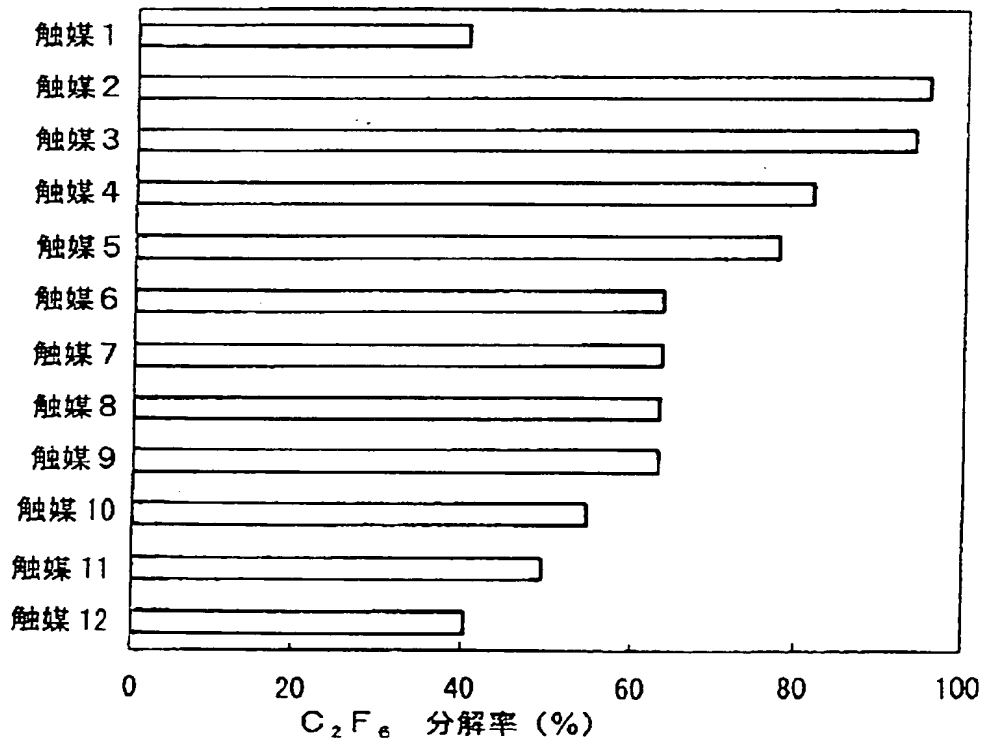
【図 5】

図 5

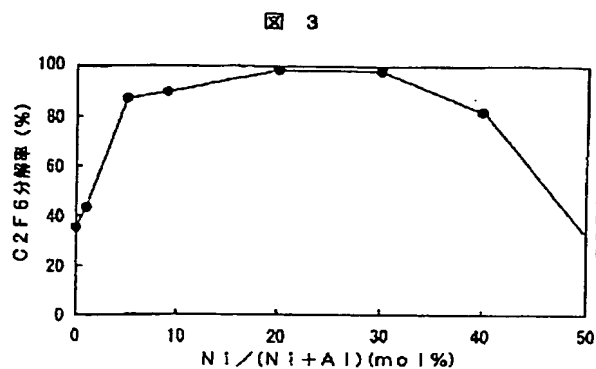


【図 2】

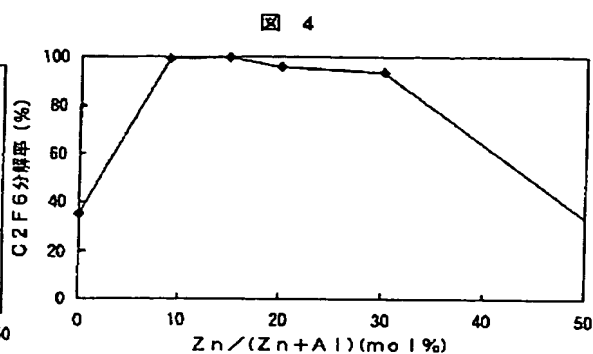
図 2



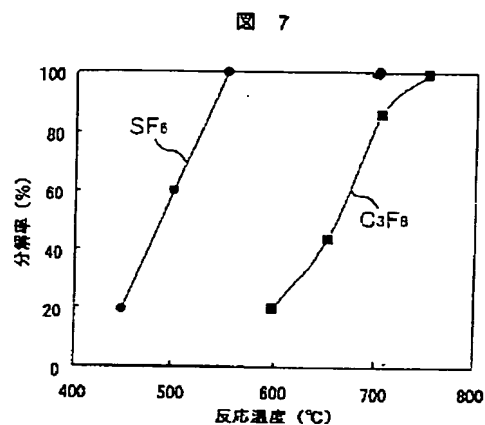
【図3】



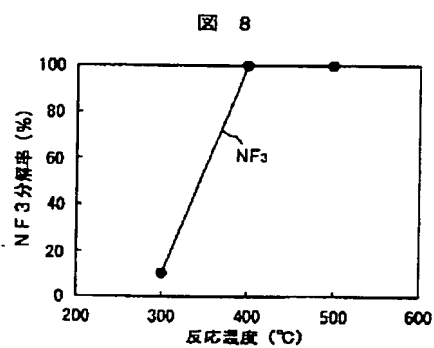
【図4】



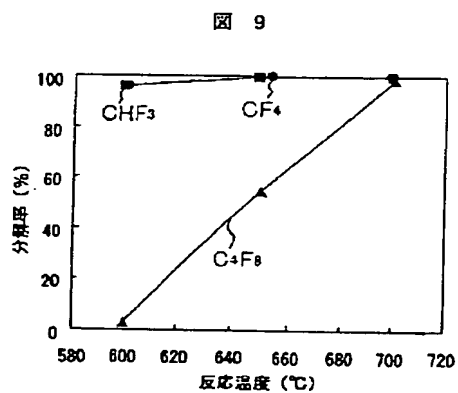
【図7】



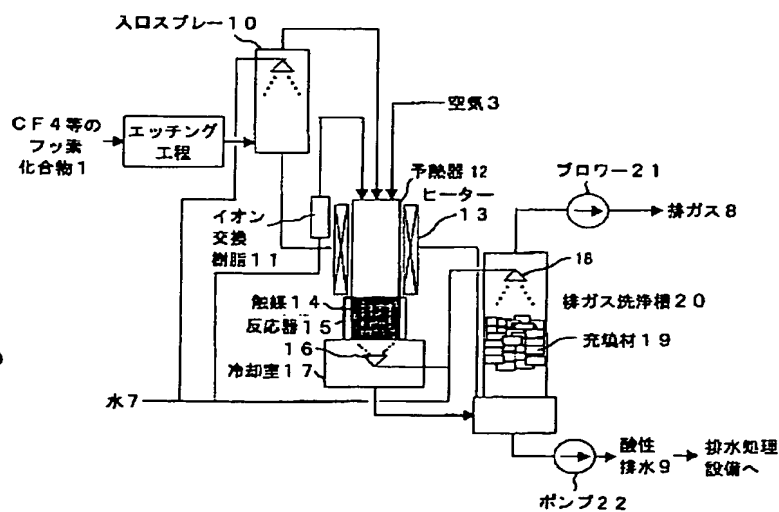
【図8】



【図9】



【図10】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

B O 1 J 23/10  
 23/14  
 23/42  
 23/745  
 23/75  
 23/755

F I

B O 1 J 23/14 A  
 23/42 A  
 B O 1 D 53/36 D  
 B O 1 J 23/74 3 0 1 A  
 3 1 1 A  
 3 2 1 A

(72) 発明者 山下 寿生

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小豆畑 茂

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 玉田 慎

茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会  
 社日立製作所日立工場内

(72) 発明者 入江 一芳

茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会  
 社日立製作所日立工場内